

Title

Anion-exchange membranes

Inventor Name

Yoshie, Kyotaka; Kamaya, Masami

Patent Assignee

Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

Publication Source

Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

Identifier-CODEN

JKXXAF

Patent Information

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	---	-----	-----	-----
JP 62041234	A2	19870223	JP 1985-179337	19850816

Abstract

Anion-exchange membranes useful for **electrodialysis** contain base polymers of vinyl(idene) chloride and anion-exchanging 4-**vinylpyridine** and vinylaniline units. Thus, 50-denier vinyon **fabric** was impregnated with divinylbenzene 5, 4-**vinylpyridine** 30, p-Me₂NC₆H₄CH:CH₂ 50, benzyl ether 15, and AIBN 0.2 part, covered both sides with Lumirror, heated at 90° for 6 h, and treated with a 15% Me₂CO soln. of MeI to give a quaternized **anion-exchange** membrane.

International Patent Classification

International Patent Classification, Main

C08J005-22

Document Type

Patent

Language

Japanese

Accession Number

1987:535547 CAPLUS

Reference Number

107:135547

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-41234

⑤ Int.Cl.⁴C 08 J 5/22
// C 25 B 13/08

識別記号

104

庁内整理番号

8115-4F
6686-4K

④ 公開 昭和62年(1987)2月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 改良された陰イオン交換膜

⑮ 特 願 昭60-179337

⑯ 出 願 昭60(1985)8月16日

⑰ 発 明 者 吉 江 清 敬 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者 釜 谷 昌 水 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 三宅 正夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

改良された陰イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

(1) 基材は塩化ビニル又は塩化ビニリデン系ポリマーからなり、交換基導入に適した官能基を有するモノマーユニットは4-ビニルピリジンユニットとビニルフェニルアミンユニットとからなることを特徴とする陰イオン交換膜。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、官能基を有するモノマーとして特定のモノマーを用いた新規な陰イオン交換膜に関する。詳しくは、電気抵抗が小さく、イオン選択性が高く、かつ、機械的強度、寸法安定性、化学的安定性等の耐久性に優れており、特に、電気透析用陰イオン交換膜として供した場合に優れた性能を有する陰イオン交換膜である。

従来技術

陰イオン交換膜は、電気透析、電極反応の隔膜、

あるいは、拡散透析等の広範な分野に用いられており、従来から数多く提案されている。

例えば、ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデンを主成分とする基材と、交換基導入に適した官能基を有する4-ビニルピリジンとを組み合わせた陰イオン交換膜は公知である(特公昭38-3592号)。該陰イオン交換膜は、優れた電気化学的性質及びイオン選択性を有し、電気透析分野等に広く使われている。この優れた性能は、基材であるポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデンの持つ極性の為、4-ビニルピリジンを含む樹脂部との密着性が高く、基材と4-ビニルピリジンを含む樹脂部とが容易に一体化でき、また、基材中にまで交換基が入り込み均一な構造となつてゐることに起因する。したがつて、得られる陰イオン交換膜は、樹脂部の膨潤収縮による樹脂部と基材との剥離や樹脂部の亀裂、破壊等が生じにくく、また、基材と樹脂部との密着が充分であり且つ均一構造を有している為、電気透析用膜として用いた場合、高いイオン選択性、通気性能および低い

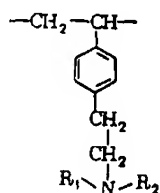
電気抵抗等の優れた性能を示す。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、これ等従来公知の膜は、上述の通り、珪性を有する基材を使用している為、基材の反応性が高く、4-ビニルビリジンのビリジン環の第3アミンに基因する基材の脱塩酸が起こり、脱塩酸による基材の強度劣化、縮みが発生するという問題があつた。膜強度は、基材そのものの強度に大きく依存しているので、機械的強度、取扱い性等の耐久性の面で不十分となり、これを克服するため、性能を若干犠牲にして、実用的な強度、耐久性を持つた膜を作らざるを得なかつた。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、膜本来の持つ高性能を維持したまま、脱塩酸等による基材劣化を防ぎ、機械的強度、耐久性の改良された陰イオン交換膜の提供を目的として鋭意検討した結果、特定の基材と特定のモノマーとを組み合わせた陰イオン交換膜が上記目的を満足することを知見し、本発明をなすに至つた。即ち、本発明は、陰イオン交換膜であつ



本発明においては、 R_1 及び R_2 は、好ましくは、メチル基又はエチル基であり、特に好ましくは、 R_1 及び R_2 がメチル基である P -ジメチルアミノエチルスチレンユニットである。

このビニルフエニチルアミンは以下の特徴を有する。①重合能のあるビニル基を有している為、架橋剤と重合し、得られる樹脂部は、3次元の緻密構造となる。②4-ビニルビリジンと同様に、容易に交換基となりうる官能基を有する。③基材との反応性の低い構造を有し、基材であるポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン等との脱塩酸等の反応による基材の強度劣化を起こさない。

上記特徴から、ビニルフエニチルアミンを用いることにより、4-ビニルビリジンとポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデンを主成分とする基材

でその特徴とするところは、その基材が塩化ビニル又は塩化ビニリデン系ポリマーからなり、交換基導入に適した官能基を有するモノマーユニットが4-ビニルビリジンユニットとビニルフエニチルアミンユニットとからなる陰イオン交換膜である。

本発明の陰イオン交換膜の基材(補強材)は、塩化ビニル、塩化ビニリデン系ポリマーからなる。このポリマーは、塩化ビニル、塩化ビニリデン単独、あるいは他のものとの共重合体でもよい。基材は、それらから作られた織布、不織布、網、シートあるいはそれらの多孔性物等、何ら制限されるものでない。

膜を構成する樹脂組成中にはビニルフエニチルアミンユニットと4-ビニルビリジンユニットとを有することが必須である。

ビニルフエニチルアミンユニットは以下の構造式を有する。

との組み合わせからなる膜本来の特性、低電気抵抗、高選択性を維持したまま、基材の劣化を防ぎ機械的強度の改善が出来、実用上充分な性能を有する陰イオン交換膜が得られるのである。

4-ビニルビリジンとビニルフエニチルアミンの割合は、好ましくは、モル比

$$\left(\frac{\text{ビニルフエニチルアミンのモル数}}{\text{4-ビニルビリジンのモル数} + \text{ビニルフエニチルアミンのモル数}} \right) \text{で}$$

0.1乃至0.9であり、特に好ましくは、0.2乃至0.5である。4-ビニルビリジンが0.1より少ない場合は、基材との親和性が小さくなつたり、基材の中まで均一に交換基を導入することに工夫を要し、均一な導入がされない場合には膜の電気抵抗が高くなり又、基材との密着性が不充分となる。一方、ビニルビリジンが0.9より多い場合、ビニルビリジン単独と同様に基材の脱塩酸による著しい強度劣化を起こす場合がある。

本発明においては、ビニルフエニチルアミンと4-ビニルビリジンとに加えて、通常使用される共重合可能なモノマー、架橋剤、ラジカル重合触

媒、可塑剤等及びその他場合に応じて、該モノマー混合液中で可溶性の線状高分子を用いることが出来る。

4-ビニルピリジン及びビニルフェニルアミンと共重合可能なモノマーとしては、スチレン、アクリロニトリル、エチルスチレン、ビニルクロライド、アクロレイン、メチルビニルケトン、無水マレイン酸、マレイン酸およびその塩又はエステル、イタコン酸およびその塩又はエステルの中から適宜選択できる。

架橋剤としては、m-, p-, o-ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、フタジエン、クロロブレン、トリビニルベンゼン類、ジビニルナフタリン、トリビニルナフタリン等のポリビニル化合物が用いられる。

ラジカル重合触媒としては、ベンゾイルパーオキサイド、アゾイソブチロニトリル、ジクミルパーオキサイド等の公知のラジカル重合開始剤が用いられる。

該モノマー混合液中で可溶性の線状高分子物質

実施例 1

純度約 50 名のジビニルベンゼン 10 部、4-ビニルピリジン 30 部、P-ジメチルアミノエチルスチレン 50 部（モル比は、0.5）、ベンジルエーテル 15 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部を均一な溶液としてモノマー混合液を調整する。上記モノマー混合液を 50 デニールのポリ塩化ビニル基材（商品名テピロン：帝人製）に浸漬したのち、ルミラーにて両面を洗い、90℃にて 6 時間加熱重合して膜状高分子物を得た。次いで、得られた膜状高分子物を酢化メチル 15 名のアセトン溶液にて 4 級化して陰イオン交換膜を得た。

この膜は、膜厚 90 μ 、0.5 N-NaCl 中 25℃での抵抗 1.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、破断強度 4.3 kg/cm 、破断伸び 20%であり、電気抵抗が低く、しかも実用的に十分な強度を有する膜であつた。また、この陰イオン交換膜と陽イオン交換膜（旭化成工業社製、アシアレックス K-162）とを組み合わせた電気透析槽において、温度 25℃、電流密度 4 A/dm^2 の条件下で 0.5 N-NaCl を濃縮した結果、

としては、ポリスチレン類、ポリフタジエン類、ポリイソブレン類、ポリブチレン類、スチレン-フタジエン共重合物、エチレン-プロピレン共重合物類、ポリハロゲン化オレフィン類、ポリハロスルホン化オレフィン類、ポリ塩化ビニル微粉末、ポリエチレン微粉末、ポリプロピレン微粉末が用いられる。

可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類、脂肪族酸、芳香族酸のアルコールエステル類が用いられる。

本発明の陰イオン交換膜は、例えば、次の方法によつて製造される。上記の各成分を含むモノマー混合液を基材に付着させたのち重合して膜状高分子物とする。得られた膜状高分子物を従来公知の 4 級化又は、後架橋した後 4 級化を行い陰イオン交換膜が出来る。

実施例

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

得られる濃縮水中の塩素イオン濃度は 3.5 規定であつた。

比較例 1

実施例 1 の P-ジメチルアミノエチルスチレンの代わりに、同一モル数の 4-ビニルピリジンにした以外は、実施例 1 と全く同様の条件にて陰イオン交換膜を得た。この膜は、膜厚 110 μ 、0.5 N-NaCl 中 25℃での抵抗 1.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、破断強度 1.9 kg/cm 、破断伸び 5%であり、又 0.5 N-NaCl の濃縮性能は、塩素イオン濃度 3.4 規定であつた。この様に 4-ビニルピリジン単独では、電気抵抗、濃縮性能は、良好のもの、機械的強度が不十分で実用上取扱うことが難しい膜であつた。

実施例 2

実施例 1 の 4-ビニルピリジンと P-ジメチルアミノエチルスチレンの部数をそれぞれ 48 部と 20 部（モル比で 0.2）に変更した以外は、実施例 1 と全く同様の条件にて陰イオン交換膜を得た。この膜は、膜厚 90 μ 、0.5 N-NaCl 中 25℃での抵抗 1.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、破断強度 4.5 kg/cm 、破断伸び

20%であり又、0.5N-NaClの濃縮性能は、塩素イオン濃度3.5規定であつた。実施例1と同様に実用的に充分な膜性能であつた。

比較例2

実施例2の4-ビニルピリジンの代わりに、同一モル数のP-ジメチルアミノエチルスチレンにした以外は、実施例2と全く同様の条件にて陰イオン交換膜を得た。この膜は、膜厚95 μ 、0.5N-NaCl中25℃での抵抗1.2 Ω ・cm、破断強度4.3 kg/cm 、破断伸び22%であり、又0.5N-NaClの濃縮性能は、塩素イオン濃度2.8規定であり、機械的強度が充分なものの、濃縮性能は、低いものであつた。

発明の効果

本発明の陰イオン交換膜は、長期にわたり脱塩酸等の芯材劣化を生ぜず、膜本来の高性能を示す。即ち、長期間使用した場合でも、電気抵抗が小さく、イオン選択性が高く、かつ、機械的強度、寸法安定性、化学的安定性等の耐久性に優れている。

代理人 三宅正夫 他1名